

DERWENT-ACC-NO: 1974-70173V

DERWENT-WEEK: 197440

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low expansion high-strength crystal glass mfr  
- from glass mixt. contg. vanadium oxide as the main  
strength increasing component

PATENT-ASSIGNEE: ISHIZUKA GLASS KK[ISHT]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0083844 (August 15, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 49037921 A	April 9, 1974	N/A
000 N/A		
JP 76022491 B	July 10, 1976	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C03C003/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49037921A

BASIC-ABSTRACT:

Glass-ceramics having high strength and low expansibility were  
manufd. by  
thermally treating a glass contg ZrO<sub>2</sub> 0.5-6, F 0.5-6, TiO<sub>2</sub> 0-5, SiO<sub>2</sub>  
50-73,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12-35, Li<sub>2</sub>O 2-7, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.1-6 wt % where the sum of the above  
components should be >=90 wt %. The strength increase is mainly due  
to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A08; L01-K02;

----- KWIC -----



(2,000円)

正

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

特 許 願

昭和47年8月15日

特許庁長官 宅 幸 夫 殿

## 1. 発明の名称

ナゴヤンナガクテロガフサマシイノヤ  
高強度低膨張性結晶化ガラス

## 2. 発明者

ナゴヤンナガクテロガフサマシイノヤ  
住所 愛知県名古屋市中川区中郷町大池畑27番地  
テロガフサマシイノヤ  
中郷住宅2号楼401号室  
ウメヅマサカズ  
氏名 梅津 理和 (他/名)

## 3. 特許出願人

ナゴヤンナガクテロガフサマシイノヤ  
住所 愛知県名古屋市昭和区高止町11番5号  
イシノカマサノフ  
名称 石ノカマサノフ株式会社  
代表者 石ノ 敏正 信

## 4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 冊

明 細 書 方 式 査 査

## 1. 発明の名称 高強度低膨張性結晶化ガラス

## 2. 特許請求の範囲

重量で  $ZrO_2$  0.5~6%,  $Y_2O_3$  0.5~6%,  $TiO_2$  0~5%,  
 $SiO_2$  50~73%,  $Al_2O_3$  12~35%,  $Li_2O$  2~7% および  
 $V_2O_5$  0.1~6% を必須成分として含有し、これら成分  
の合計が少なくとも90%であるガラスを熱処理する  
ことにより得られる高強度低膨張性結晶化ガラス。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Li_2O$  および  
 $V_2O_5$  を主成分とするガラスを熱処理することによ  
り得られる高強度低膨張性結晶化ガラスに関する  
ものである。

従来、 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  以下の線膨張係数を有  
する低膨張性結晶化ガラス、例えば  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ -  
 $Li_2O$  系結晶化ガラスはその結晶物が  $\beta$ -スボジュ  
メン、 $\beta$ -ユークリファイトから成り、低膨張特

①特開昭 49 37921

④公開日 昭49.(1974) 4. 9

②特願昭 47-83844

②出願日 昭47.(1972) 8. 15

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7106 41

21 E1

性を有することは既に知られていることである。  
又低膨張特性と高強度とを兼ね備えた結晶化ガ  
ラスは特公昭45-4870, 特公昭46-58  
35において公知であるが、これらの結晶化ガラ  
スは内部結晶と表面結晶の膨張係数の違いから生  
ずる表面圧縮応力により高強度を得ているもので  
あり、切断、研磨等の加工をした場合、高強度特  
性が著しく低下するという欠点を有し、いまだ満  
足できるものではなかった。

本発明者らは特願昭46-95504に示され  
る  $V_2O_5$  の役割について更に研究を重ねた結果、切  
断、研磨等の加工に対し高強度特性を低下しない  
高強度低膨張性結晶化ガラスを見出した。

すなわち、本発明は重量で  $ZrO_2$  0.5~6%,  $Y_2O_3$   
0.5~6%,  $TiO_2$  0~5%,  $SiO_2$  50~73%,  $Al_2O_3$  12~35  
%,  $Li_2O$  2~7% および  $V_2O_5$  0.1~6% を必須成分とし  
て含有し、これらの成分の合計が少なくとも90  
%であるガラスを熱処理することにより得

られる高強度低膨張性結晶化ガラスに関する。上記成分の中で強度増大に特に寄与する成分は $V_2O_5$ であつて、 $V_2O_5$ の成分の添加は結晶化ガラスの曲げ強度の値を、添加せぬ場合に比べて1.5～3倍増大させる。 $V_2O_5$ 成分添加の上記効果を示す実験結果を第1表に示す。

第 1 表

成分	1	2	3	4	5	6
$SiO_2$	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8
$Al_2O_3$	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8
$Li_2O$	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
$MgO$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
$ZrO_2$	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
F	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$TiO_2$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$B_2O_3$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$K_2O$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$B_2O_3$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$V_2O_5$	0	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
結晶化曲げ強度 ( $Kg/cm^2$ )	2050	2560	4630	5800	6280	3500
結晶化膨張係数 ( $20-400^\circ C \times 10^{-6}$ )	10.3	11.2	11.3	12.6	13.8	17.6

第1表のNo.2～6におけるガラス組成はNo.1のガラスに $V_2O_5$ 成分を添加したものである。第1表の結

- 3 -

晶化割合したバッチを1500～1600℃で3～6時間溶融した後、直径約5mm、長さ約50mmの丸棒を成形した。このガラス試料を電気炉中で5℃/分以下の速度で加熱を続け、750～850℃で1時間保持し、その後約1000～1100℃まで5℃/分の速度で加熱を続けて約2時間保持することによつてガラスを結晶物に変化させ、その後炉外に取出し放冷した。

本発明において $ZrO_2$ 、F、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Li_2O$ および $V_2O_5$ の必須成分を上記の如く限定した理由は次の如くである。

$ZrO_2$ が0.5%以下の場合には、熱処理による微細・緻密結晶の析出が不充分のため、高い曲げ強度を有する結晶化ガラスが得られず、また6%以上の場合にはガラスの液相温度が高くなり、成形が困難となる。従つて $ZrO_2$ は0.5～6%に限定される。Fが0.5%以下の場合には $ZrO_2$ との相乗品出作用による微細な結晶を多量に得られ難く

果から、 $V_2O_5$ を含有しない組成の結晶化ガラスの曲げ強度は2000 $Kg/cm^2$ 程度であるのに対し、 $V_2O_5$ を含有させると曲げ強度は増大し約6000 $Kg/cm^2$ にも達する高い曲げ強度を有する低膨張性結晶化ガラスが得られることが分る。

本発明に基づく実施例を次に記載する。

第 2 表

成分	1	2	3	4	5	6
$SiO_2$	63.7	62.5	58.7	58.0	60.1	59.0
$Al_2O_3$	22.7	21.1	26.4	27.8	25.9	25.2
$Li_2O$	4.2	6.1	4.4	4.4	4.1	4.0
$MgO$	0.9	2.8	—	—	0.9	0.9
$P_2O_5$	—	—	3.5	—	—	—
$ZrO_2$	1.9	2.0	1.0	2.6	2.6	2.5
F	1.6	3.0	2.0	1.0	1.5	1.5
$TiO_2$	1.8	0.5	2.0	1.9	1.8	1.7
$Na_2O$	0.6	—	—	0.6	2.5	0.5
$K_2O$	0.6	—	—	0.6	0.5	0.5
$B_2O_3$	—	—	—	0.6	—	—
$B_2O_3$	—	—	1.0	—	—	—
$V_2O_5$	2.0	2.0	1.0	2.5	2.1	4.2
結晶化曲げ強度 ( $Kg/cm^2$ )	4750	5100	5360	4900	6100	4400
結晶化膨張係数 ( $20-400^\circ C \times 10^{-6}$ )	11.5	14.5	12.0	11.0	11.6	15.0

ガラスが第2表のNo.1～6に示す組成になるよ

- 4 -

強度の大きい結晶化ガラスが得られず、6%以上の場合にはガラス溶融中におけるガラス表面からのFの逸散が激しいためガラスが不均質になり易く、そして炉材の損傷を大きくする。従つてFは0.5～6%に限定される。 $TiO_2$ はFと共に $ZrO_2$ をガラス中に溶解させ、ガラス中に残存し易い $ZrO_2$ スカムを除去する効果がある。 $TiO_2$ が5%以上の場合にはガラスの作製性が悪くなり、又製品を着色する。従つて $TiO_2$ は0～5%に限定される。

$SiO_2$ が50%以下の場合には結晶化ガラスの化学的耐久性が劣化し失速傾向が大きくなる。又73%以上の場合はガラスの溶解性、作製性が悪くなる。従つて $SiO_2$ は50～73%に限定される。

$Al_2O_3$ は12%以下の場合にはガラスの液相温度が高くなり、3.5%以上の場合にはガラスが難溶性となる。従つて $Al_2O_3$ は12～35%に限定さ

れる。 $Li_2O$  が 2% 以下の場合、または 7% 以上の場合は  $20 \times 10^{-3} / ^\circ$  以下の低膨張性を有する結晶化ガラスが得られない。

従つて  $Li_2O$  は 2~7% に限定される。

$V_2O_5$  が 0.1% 以下の時には  $ZrO_2$ ,  $P$  の相乗品出作用により成る微細且つ緻密な結晶が得られ難く、強度の大なる結晶化ガラスが得られず、6% 以上の場合には低膨張性を有する結晶化ガラスが得られない。従つて  $V_2O_5$  は 0.1~6% に限定される。

前記  $ZrO_2$ ,  $P$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Li_2O$  および  $V_2O_5$  の合計が 90% 以下であれば所望の強度を有する結晶化ガラスが得難い。

従つて前記成分の合計は少なくとも 90% に限定される。

この他、 $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $B_2O_3$  等を 1 種または 2 種以上を本発明の特性に大なる変化を与えない程度、たとえば  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$  は 3% 程度以下、 $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $B_2O_3$  は

- 7 -

5% 程度以下添加しても差支えない。

本発明によれば原ガラスに比し極めて高い曲げ強度を有し、しかも  $20 \times 10^{-3} / ^\circ$  以下の低膨張性を有する結晶化ガラスが得られる。最終結晶化ガラス製品は、切断、研磨等の加工を施しても高強度特性が低下することなく、大なる機械的強度と優れた耐熱衝撃性が要求される料理用器物および工業材料、電子部品等広い範囲の用途に適している。

特許出願人 石塚硝子株式会社

- 8 -

5. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人  
の発明者

ナゴヤシミツカハスガキノカド

住所 愛知県名古屋市中区瑞穂町篠ノ風3丁目  
142番地

ウツミ コタカ  
氏名 内海 裕

- 2 -